

SELÜLOZ FİLM VE MOLEKÜLER YÖNLENME

Hüsnü YEL¹, Wolfgang GINDL², Hülya KALAYCIOĞLU³ ve Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR³

¹Artvin Çoruh Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 08000, Artvin, yel33@hotmail.com

²Bodenkultur Üniversitesi (BOKU), Odun Bilimi ve Teknolojisi Bölümü, A-1190, Viyana, Avusturya, wolfgang.gindl@boku.ac.at

³Karadeniz Teknik, Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Müh. Bölümü, 61080, Trabzon, khulya@ktu.edu.tr; donmez103@hotmail.com

ÖZET

Selüloz ve nano ölçekte bileşenlerinin direkt kullanımının yanı sıra selüloz çözündürülerek film (selüloz film vb) ve lifler'e (lyocell, viskoz vb.) dönüştürülebilmektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde üretim parametreleri kontrol edilerek rejenere selüloz filmlerin mekanik özellikleri büyük oranda ayarlanabilmektedir.

Polimer film ve liflerin üretiminde mekanik anizotropi elde edebilmek için istenilen yönlendirme derecesi ayarlanabilmektedir. Fakat rastgele yönelmiş selüloz filmlerin üretim sonrası yönlendirilmesi oldukça yeni bir gelişme olup, sadece laboratuvar ortamında gerçekleştirilebilmektedir.

Üretimi tamamlanmış hava kurusu selüloz filmleri tekrar yönlendirilerek elastikiyet modülü ve direnç değerlerinde önemli artışların olduğu tespit edilmiştir. Selüloz filmler başlangıç uzunluğuna göre kuru şartlarda % 6 ve ıslak şartlarda ise % 50'sine kadar gerdirilebilmektedir. Laboratuvar ortamında gerdirme işlemi ile selülozun çekme direncinde 2 katı, elastikiyet modülünde ise 3 katı kadarlık bir artış elde edilebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Selülozun çözünmesi, selüloz film, gerdirme işlemi, moleküler yönelme, mekanik özellikler

CELLULOSE FILM AND MOLECULAR ORIENTATION

ABSTRACT

Besides the direct use of natural fibers and their nanoscale constituents for reinforcement, cellulose may also be dissolved and converted to films or spun into fibers. By controlling process parameters, the mechanical properties of regenerated cellulose fibers may be tuned within a wide range.

In the production of polymer films and fibers, preferred orientation, if desired, is introduced in order to achieve mechanical anisotropy. Uniaxially orientation after production of randomly oriented cellulose films is a relatively novel method and can be achieved in laboratory conditions.

Significant increases in modulus of rupture (MOR) and modulus of elasticity (MOE) of the already consolidated cellulose films by their reorientation was determined. Cellulose films can be stretched to %6 and %50 of its beginning length in dry and wet condition, respectively. In laboratory condition, it can be obtained the increases by 2 times and 3 times in MOR and MOE of cellulose films by means of drawing process, respectively.

Keywords: Dissolving of cellulose, cellulose film, drawn process, molecular orientation, mechanical properties

GİRİŞ

Veryüzünde en çok bulunan doğal bir polimer olan selüloz; lif, film, diyaliz membranı gibi birçok üretimde kullanılmaktadır. Selüloz genellikle katı halde kullanılmakta olup, bu nedenle şimdiye kadar selülozun katı yapısı üzerine sayısız araştırma yapılmıştır.

Diğer taraftan; stabilitesi yüksek, zehirliliği düşük, renksiz ve uygun bir çözücünün bulunamamış olmasından dolayı, selüloz çözücülerini için yapılan çalışmalar, selülozun katı yapısı için yapılan araştırmalardan çok daha azdır (Aono, 2006).

Materyallerin yinelenabilir, sürdürülebilir (süreklilik) ve biyolojik olarak bozunabilirlik gibi özelliklerine talebin her geçengün artmasından dolayı, biyolojik esaslı materyaller özellikle kompozitler ile ilgili olanlar büyük önem kazanmaktadır [Gross ve Kalra, 2002; Mohanty vd. 2002]. Bu bağlamda, en fazla bulunan biyopolimer olan selüloz özel bir ilgiye sahiptir [Klemm, 2005]. Selülozun yüksek rijitlik ve direnci, biyopolimer kompozitler için keten, kenevir, rami (ramie) gibi önemli takviye (güçlendirme) seçeneklerinin kullanımına imkan vermektedir [Bledzki, 1999].

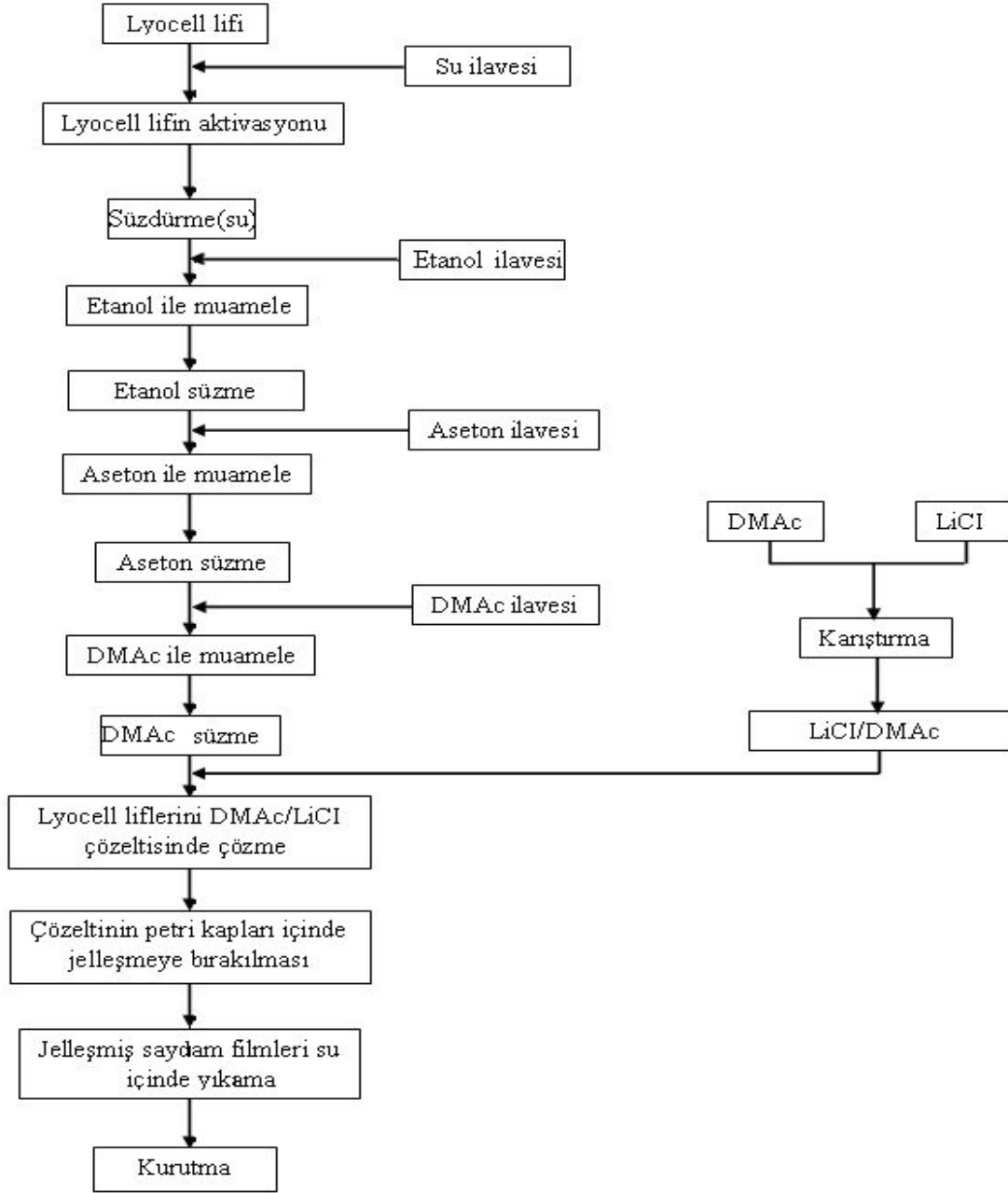
Doğal liflerin ve onların takviyesi için; nano ölçekteki bileşenlerinin direkt kullanımı yanında, selüloz çözülebilir ve filmlere dönüştürülebilir veya eğirmek suretiyle lifler oluşturulabilir [Woodings, 2001]. Rejenere selülozdan elde edilen ürünler şekil ve özellik bakımından doğal selüloz liflerinden daha az çeşitlilik avantajlarına sahiptir ve genellikle daha dirençli olurken, daha az rijittir. Proses parametrelerini kontrol ederek, rejenere selüloz liflerin mekanik özellikleri geniş bir oranda değiştirilebilir [Kong ve Eichhorn, 2005; Lenz vd., 1994]. Örneğin laboratuvar ortamında 1300 MPa çekme direnci ve 45 GPa çekmede elastikiyet modülü elde edilebilmektedir [Northolt, 2001]. Rejenere selüloz liflerle karşılaştırıldığında, rejenere selüloz filmlerin özellikleri, özellikle elastikiyet modülü, daha düşüktür. Selofan filmlerin elastik modülü ve gerilim değerleri, sırasıyla, 5.4 GPa ve 125 MPa'dır. Bu değerler, tercih edilen yönlendirme derecesine bağlı olarak N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) çözeltisinden (Lyocell prosesi) elde edilen selüloz filmlerin elastik modülü ve çekme direnci değerleri sırasıyla 8 GPa ve 300 MPa'a kadar artabilmektedir [Fink, 2001]. Son zamanlarda, rejenere selüloz filmlerin rijitliğinin çözünmemiş selüloz-I'in katılımıyla önemli bir şekilde artırılabilirliği görülmektedir [Gindl, 2005]. Bu filmler örneğin selüloz II (88 GPa), yüksek elastikiyet modülü değerine sahip olan selüloz I (138 GPa) ile karıştırılarak daha yüksek elastikiyet modülü değerlerine sahip olmaktadır [Nishino, 1995].

SELÜLOZ FİLM; SELÜLOZUN LiCl/DMAc İÇİNDE ÇÖZÜNMESİ

Lityum klorür/NN-Dimetilasetamit (LiCl/DMAc), ilk olarak 1972 yılında kitin ve poliamidleri çözmek için keşfedilmiştir [Huglin, 1972; McCormick ve Lichatowich, 1979]. LiCl/DMAc kullanımı hızlı bir şekilde yaygınlaşmış ve selülozu çözmek için ilk defa McCormick ve Turbak tarafından kullanılmıştır [Woodings, 1981]. McCormick ve arkadaşları bu çözeltide selülozun seyreltik çözelti özelliklerini incelemiştir [McCormick vd., 1985]. Schult ve arkadaşları SEC ve MALLS kullanarak selülozu karakterize etmek için çalışmalar yapmışlardır [Schult vd., 2002].

LiCl/DMAc içerisinde selülozun çözünmesini, özellikle çözelti-lityum etkileşimi ve klorür iyonlarının kritik (önemli) rolünü tam olarak açıklayabilmek için genel kabul gören bir mekanizma hala geçerliliğini korumaktadır. Tüm araştırmalar temel prensip olarak klorür iyonları serbest kalırken lityum iyonlarının DMAc'in karbonil grubuyla sıkı bir şekilde bağlandığı konusunda hemfikir olmuşlardır. Bu suretle, Cl⁻ nükleofil bazı oldukça aktif olup, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını kırarak büyük bir rol oynamaktadır. Bazı araştırmacılar, çözelti kompleksinin, [Li DMAc]⁺ makro katyonu, daha gevşek bağlandığına inanılırken, klorür iyonun [Cl⁻] anhidroglukoz biriminin üç hidroksil grubunu hidrojen bağlanmasıyla karmaşık hale getirme yeteneğine sahip olduğuna inanmaktadır

[McCormick, 1985]. Daha sonraki yıllarda, selülozun lityum iyonun koordinasyon alanında yer aldığı ve bunun da polimerin çözünmesinde harekete geçen güçlerden biri olduğu ileri sürülmektedir [Morgenstern ve Kammer, 1996].

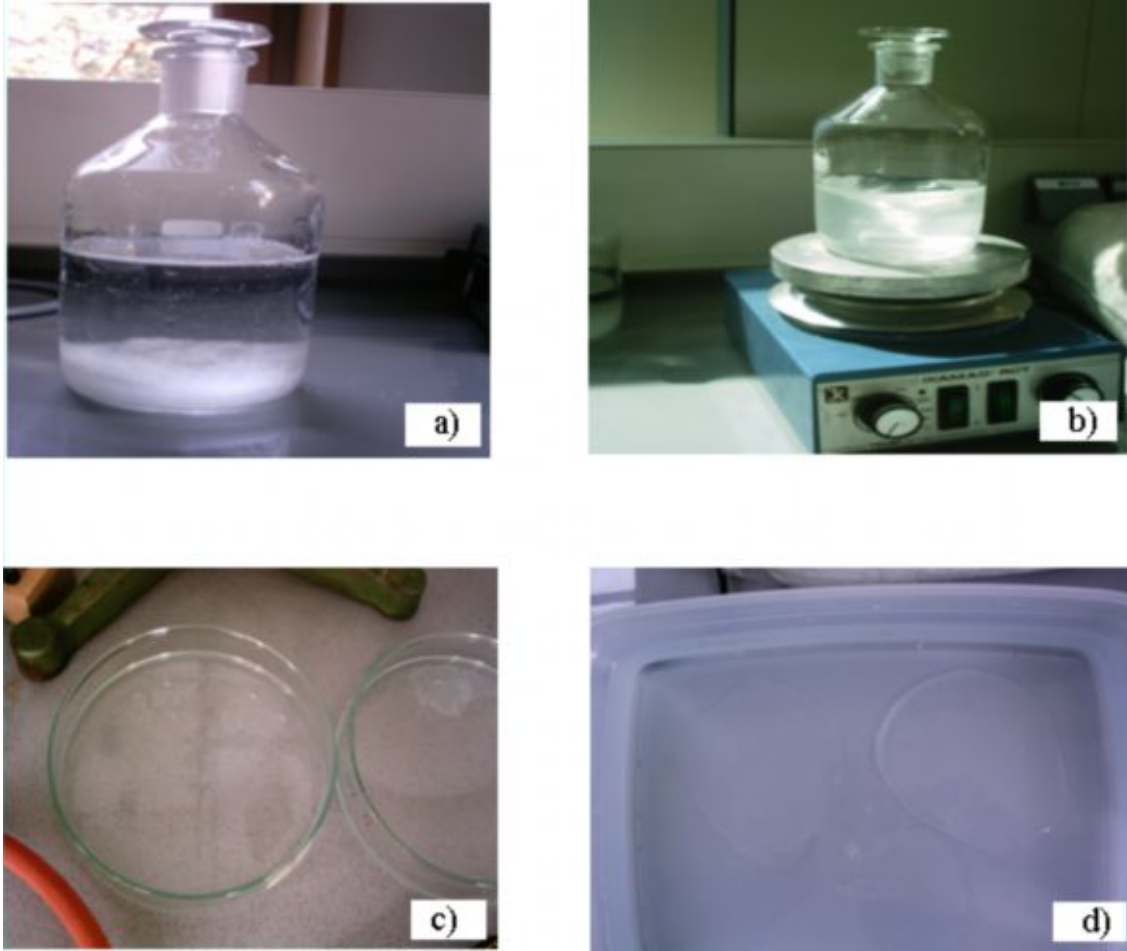


Şekil 1. Selüloz film üretim şeması

Selülozu LiCl/DMAc içinde çözmeden önce, aktivasyon işlemine tabi tutulması çok önemlidir. Aktivasyon işlemi daha az ulaşılabilir olan sıkı bir şekilde paketlenmiş kristal bölgelere çözücünün difüzyon kinetiğini artırmak için polimer zincirlerinin daha gevşek bir yapıya dönüştürülmesinde kilit rol oynamaktadır. Polimerlerin büyük bir kısmı için bu genellikle zincirlerin açılması için yeterli zamanı sağlaması anlamına gelmektedir. Molar

kütle [M_r] ve kristallik ne kadar fazla olursa, tam bir çözelti elde edebilmek için gerekli zaman da o kadar uzun olmaktadır [Brendler vd., 2001].

Şekil 1'de selüloz film üretimi için iş akışı verilmektedir. Burada selüloz önce su ile aktivasyon işlemine tabi tutulmakta ve daha sonra etanol ve aseton ile muamele edilerek su selülozdan uzaklaştırılmaktadır. Yapılacak olan çözelti sisteminde su ne kadar az olursa LiCl/DMAc içinde selüloz o kadar iyi ve hızlı bir şekilde çözünmektedir. Selüloz LiCl/DMAc içinde tamamen çözündükten sonra cam petri kaplarına dökülerek jelleşmeye bırakılmakta ve jelleşen filmler damıtık su içerisinde yıkanmaktadır (Şekil 2). Çok iyi bir şekilde yıkanan selüloz filmler kurutucu kağıtlar arasında hava kurusu rutubete ulaşincaya kadar kurutulmaktadır.



Şekil 2. Selüloz film üretimi; a) Lyocell lifin su içinde aktive edilmesi, b) Selülozun DMAc/LiCl içinde çözünmesi, c) Selüloz-DMAc-LiCl çözeltisinin petri kabı içinde jelleşmesi, d) Jelleşmiş selüloz filmlerin damıtık su içinde yıkanması

Selüloz Filmlerde Gerdirme Yöntemi ile Moleküler Yönlenme

Polimer film ve liflerin üretiminde, eğer istenirse, mekanik anizotropi elde edebilmek için istenilen yönlendirme, üretimin belirli aşamalarında gerçekleştirilmektedir [McCormick, 1981]. Lifler için yüksek derecede bir yönlendirme arzu edilmektedir. Zira lifler, ağırlıklı olarak boyuna eksen boyunca meydana gelen yüklere dayanmak zorundadır. Bu genel ifade, istenilen yönlendirmenin selüloz çözünürken gerdirilmesiyle elde edildiği

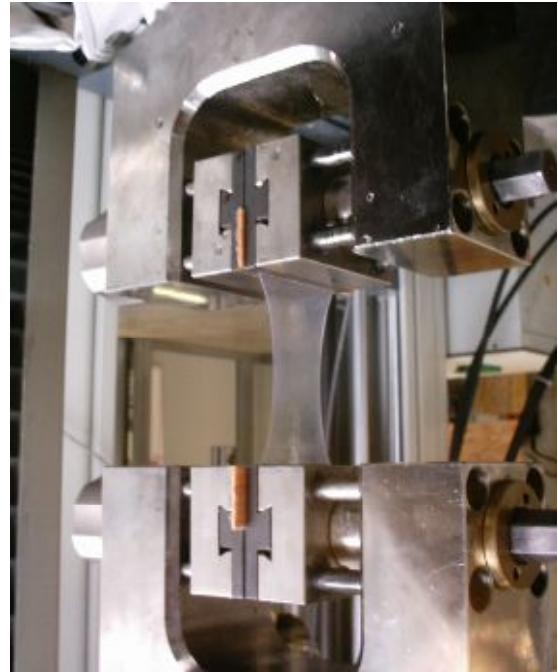
şırmış selüloz filmler ve selüloz liflerinin eğrilmesinde (spinning) doğruluğunu sürdürmektedir. Çekme oranı (Draw ratio, D_R , gerdirmeden önceki uzunluk ile gerdirmeden sonraki uzunluk arasındaki oran) artıkça, istenilen yönlendirmenin derecesi rejenere selüloz lif ve filmlerde artmakta ve buna paralel olarak, kopma anındaki uzama azalırken, elastikiyet modülü ve gerilim değeri artmaktadır [Dawsey ve McCormick, 1990; Ward, 1975]. Rejenere selüloz liflerin elastikiyet modülünde önemli bir gelişmenin, katılaşmış yapılı liflerin plastik deformasyonu ile başarılabilceğı anlaşılmıştır [Fink, 2001]. Gindl ve arkadaşları bir çalışmada, rastgele yönlendirilmiş ve katılaşmış yapılı rejenere selüloz filmlere tek yönlü gerdirme (çekme) işlemi uygulamışlar ve bu prosesle elde edilen selüloz makro moleküllerin katı olarak yeniden yönlendirilmesinin elastikiyet modülü ve dirençte önemli gelişmeye neden olduğunu kanıtlamışlardır.

Gerdirme işlemi için selüloz filmler şerit şeklinde kesilip, universal test makinesine yerleştirilmekte ve 10 mm/dk hız uygulanarak başlangıç boyunun en fazla %50'sine kadar (D_R) gerdirilebilmektedir (Şekil 3). Gerdirme işleminin başarıya ulaşması ve en yüksek gerdirme oranının elde edilebilmesi için gerdirme süresi boyunca filmler sürekli ıslatılarak filmlerin hidrojen bağı gevşetilmekte ve böylelikle daha fazla deformasyon sağlanmaktadır.

Yapılan çalışmalarda; yönlendirme derecesi artıkça filmlerin elastikiyet modülü ve gerilim değeri artışı olduğu belirlenmiştir. Ancak gerdirmenin başlangıç boyunun %50'sinden fazla uygulanması durumunda filmde küçük çatlaklar ve hatta kopmalar meydana gelebilmektedir. Bu nedenle maksimum %50 (D_R , çekme oranı 1.5)'ye kadar gerdirme uygulanabilmektedir. Şekil 3a'da ıslak ortamda boyunun %50'sine kadar universal test makinesinde gerdirilmiş filmler gösterilmektedir. Gerdirmede son noktaya ulaşıldığında film makineden çıkartılmadan önce bir sıcak hava vantilatörü vasıtasıyla kurutulmakta ve böylece filmin geri yaylanması önlenmiş olmaktadır (Şekil 3b).



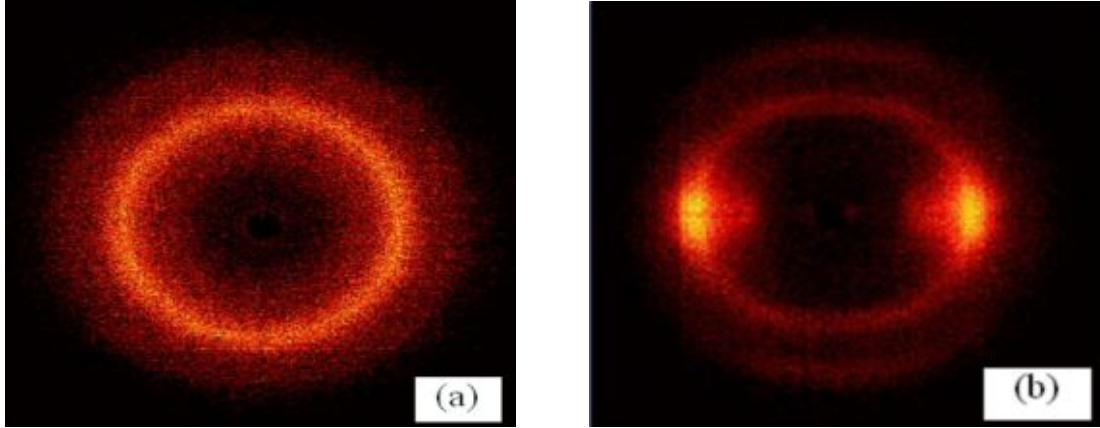
(a)



(b)

Şekil 3. (D_R , çekme oranı 1.5) Çekme oranına kadar gerdirilmiş ıslak film (a) ve gerdirilmiş halde kurutulmuş film (b)

Bir lifin enine kesiti polarize ışık mikroskopunda incelendiğinde kristal bölgelerin yönlendirme çeşitliliği (güçlü veya zayıf yönlendirme) ilgili kristal yansımasının dairesel genişliği ile tespit edilmektedir. Rastgele dağılmış kristal yönlendirmeli bir lif için yansıma, 0°'den 360°'ye kadar eşit yoğunluklu bir halka şeklinde olmaktadır (Şekil 4a). Fakat iyi yönlendirilmiş bir lifin yansıması ise farklı uç noktalı (Pik) bir halka meydana gelmektedir (Şekil 4b). Bu uç noktalar ne kadar dar olursa, lifteki yönlendirme de o kadar yüksek olmaktadır [Ward, 1997].



Şekil 4. Gerdirilmemiş selüloz film (a) ve %50 çekme oranına kadar gerdirilmiş selüloz film (b)'in WAXS verisi [Gindl, 2007]

Gerdirme İşleminin Selüloz Filmleri Üzerine Etkisi

Gindl ve arkadaşları değişik çekme oranlarında gerdirilmiş selüloz filmlerin bazı özelliklerini gerdirilmemiş selüloz film ve lyocell lifi ile karşılaştırmış, sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

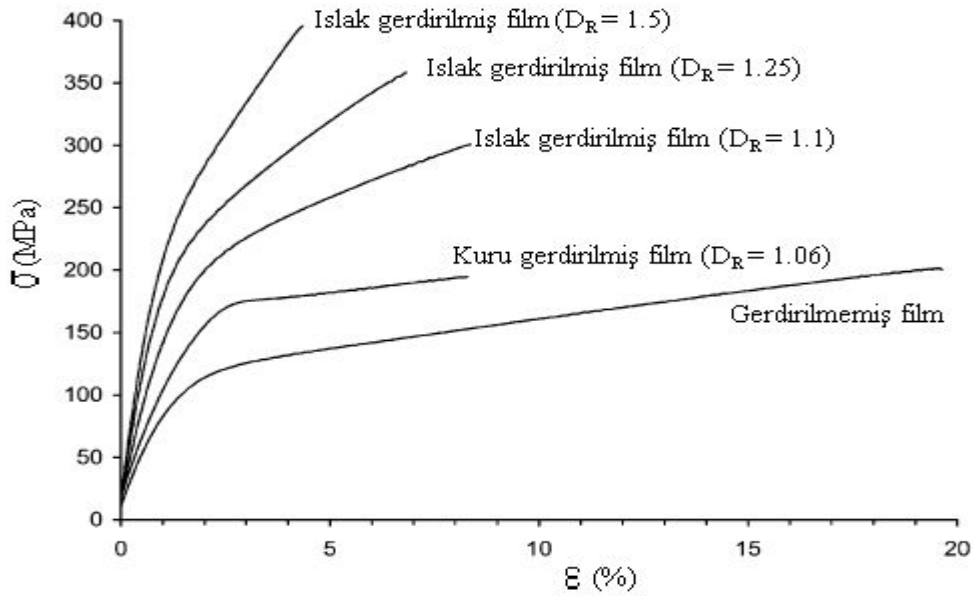
Tablo 1. Selüloz filmlerin özelliklerinin lyocell lifi ile karşılaştırılması [Gindl vd., 2007]

Materyal	Δn	f_t	f_c	f_a	E [GPa]	σ_f	ϵ_f
Gerdirilmemiş film			0.00		8.5	201	19.6
Islak gerdirilmiş film [$D_R = 1.1$]	0.013	0.21	0.08	0.32	15.6	301	8.4
Islak gerdirilmiş film [$D_R = 1.25$]	0.024	0.38	0.14	0.59	21.3	358	6.8
Islak gerdirilmiş film [$D_R = 1.5$]	0.037	0.60	0.23	0.92	26.4	396	4.3
Kuru gerdirilmiş film [$D_R = 1.06$]	0.008	0.14	0.05	0.21	9.9	199	8.3
Lyocell lifi	0.039	0.63	0.96	0.43	24.5	585	8.2

Δn : Germe oranı, E : Elastikiyet modülü, σ_f : Gerilim değeri, f_t : Çiftkırılım, ϵ_f : Kırılma noktasındaki uzama, f_c : Kristal yönlendirme parametresi, f_a : Amorf yönlendirme parametresi

Tablodan da anlaşılacağı üzere lyocell lifine göre gerdirilmiş ve gerdirilmemiş selüloz filmlerin özellikleri daha düşük değerlere sahiptir. Kuru filme göre, yaş filmlerde daha fazla gerdirmeye oranı elde edilmektedir. Çünkü suyun selülozun moleküller arası ve içi bağlarını zayıflatmasından dolayı ıslak gerdirmede selüloz zincirleri daha fazla plastik deformasyona maruz kalmakta ve bu nedenle daha yüksek çekme oranları elde edilebilmektedir. Buna bağlı olarak da çekme oranı arttıkça yönlenme dercesi artacağından filmin elastikiyet modülü ve gerilim değeri artmaktadır. Fakat kırılma noktasındaki uzama değeri azalmaktadır (Şekil 5).

Gerdirlmiş filmlerin her türlüünde (örn: ıslak ve kuru) kristal bölgelere göre, amorf bölgelerde daha yüksek bir moleküler yönlendirme derecesinin elde edildiği görülmektedir (Tablo 1). Hiç kurutulmamış selüloz filmler üzerine gerdirme işlemi uygulayan Togawa ve Kondo, yüksek oranda amorf bölgelerde yönelme gözlemlenmiştir (Togawa ve Kondo). Fakat rejenere selüloz filmlerde tam tersi bir durum gerçekleşmektedir. Kristal bölgelerde yüksek oranda yönelme gözlenirken, amorf bölgelerde oldukça düşük yönelme gözlemlenmiştir (Fink vd., 2001). Bu durum selüloz filmlerle rejenere selüloz liflerin yönelme gelişiminde bir farklılığın olduğunu göstermektedir. Rejenere liflerin üretiminde, nispeten uzun dinlenme sürelerinden dolayı, yönelme lifler katılaşmaya kadar büyük oranda korunmaktadır (Fink vd., 2001). Fakat, selüloz filmlerde ise yönelme işlemi hava kurusu filmler üzerinde yapılmaktadır (Gindl vd.,2007).



Şekil 5. Farklı çekme oranlarında gerdirlmiş selüloz filmlerinin tek eksenli çekme testinde elde edilen gerilme-şekil değiştirme grafiği [Gindl vd., 2007]

SONUÇ

- 1- Islak ortamda %50 çekme oranına kadar gerdirlmiş filmlerde meydana gelen yönelme ile filmlerin mekanik özellikleri rejenere selüloz liflerinkiyle kıyaslanabilir duruma gelmiştir.
- 2- Rejenere liflerin kristal bölgelerinde, amorf bölgelere göre daha fazla yönelme olurken, selüloz filmlerde ise amorf bölgelerde daha fazla yönelme olmaktadır.
- 3- Selüloz filmler ıslak ortamda en çok %50'ye kadar gerdirebilmektedir. Bunun üzerindeki gerdirme oranlarında filmde küçük çatlaklar hatta kopmalar meydana gelebilmektedir.
- 4- Selüloz filmlerde çekme oranı arttıkça, filmlerin elastikiyet modülü ve çekme direnç değerleri artmakta, kopma anındaki uzama değeri ise azalmaktadır.

Ayrıca yapılan bir yüksek lisans çalışmasında selüloz filmler Balsa odunu üzerine yapıştırılarak odunun mekanik özelliklerinde çok yüksek iyileşmeler sağlanmıştır. Böylece hem hafif hem de mekanik özellikleri yüksek sandviç levha üretilmiştir. Bunun yanında sandviç levhayı oluşturan bileşenler %100 biyolojik olarak bozunabilir nitelikte olduğundan, elde edilen sandviç levhalarda %100 biyolojik olarak bozunabilir niteliktedir.

Günümüzde; yinelenebilir, sürdürülebilir ve biyolojik bozunabilirlik gibi özelliklerine duyulan büyük ilgiye paralel olarak biyolojik esaslı materyaller, özellikle kompozitlerle ilgili olanlar, büyük önem kazanmaktadır. Bu nedenle, selüloz filmlerin gerdirilmesiyle mekanik özelliklerindeki artışlar ve %100 biyolojik olarak bozunabilir nitelikte olması, bu filmlerin kullanım etkinliğinin artacağını göstermektedir. Ancak selüloz film ve gerdirilme işlemi üzerine daha fazla araştırmanın yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Aono, H., Tatsumi, D. ve Matsumoto, T., 2006, Scaling Analysis of Cotton Cellulose/LiCl-DMAc Solution Using Light Scattering and Rheological Measurements, Division of Forest and Biomaterials Science, Graduate School of Agriculture, Kyoto University.
- Bledzki, A.K. ve Gassan, J., 1999, Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres, *Progres in Polymer Science.*, vol.24, p.221-274, Kassel, Germany.
- Brendler, E., Fischer, S. ve Leipner, H., 2001, ⁷Li NMR as Probe for Solvent-Cellulose Interactions, *Cellulose*, vol.8, p.283.
- Dawsey, T.R. ve McCormick C.L., 1990, *Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry & Physics*, C30(384), p.405.
- Fink, H.P., Weigel, P., Purz, H.J. ve Ganster, J., 2001, Structure Formation of Regenerated Cellulose Materials from NNMO-solutions, *Progres in Polymer Science*, vol.26, p.1473-1524, Golm, Germany.
- Gindl, W. ve Keckes, J., 2005, All-Cellulose Nanocomposite, *Polymer*, 46, 10221-10225, Vienna, Austria.
- Gindl, W., Martinschitz, K.J., Boesecke, P. ve Keckes, J., 2007, Changes in the Molecular Orientation and Tensile Properties of Uniaxially Drawn Cellulose Films, *Biomacromolecules*, vol.7, p.3146-3150, Vienna, Austria.
- Gindl, W., 2007, Composites and Compounds, Institute of Wood Science and Technology, Dept. of Material Science and Process Engineering, University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna, Austria.
- Gross, R.A. ve Kalra, B., 2002, Biodegradable Polymer for the Environment, *Science* 2, vol.297, no:5582, pp. 803-807, USA.
- Huglin, M., 1972, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, New York.
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P. ve Bohn, A., 2005, Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol.44, p. 2-37.
- Kong, K. ve Eichhorn, S.J., 2005, Crystalline and Amorphous Deformation of Process-Controlled Cellulose-II Fibres, *Polymer*, vol.46, Issue: 17, p.6380-6390, Manchester, UK.
- Lenz, J., Schurz, J. ve Wrentschur, E., 1994, On the Elongation Mechanism of Regenerated Cellulose Fibres, *Holzforschung*, vol.48, p.72-76, Austria.
- McCormick C.L. ve Lichatowich, D.K., 1979, *Journal of Polymer Science, Polymer Lett. Ed.*, vol.17, p.479.

- McCormick, C.L., 1981, A New Cellulose Solvent For Prepar Derivatives Under Homogeneous Conditions, US Patent No. 4, 278,790.
- McCormick, C.L., Callais, P.A. ve Hutchinson, B.H., 1985, Solution Studies of Cellulose in Lithium Chloride and N,N-Dimethylacetamide, *Journal of Macromolecules*, 18, 2394-2401.
- Mohanty, A.K., Misra, M. ve Drzal, L.T., 2002, Sustaniable Bio-Composites from Renewable Recources in the Green Materials World, *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 10, p. 19-26, USA.
- Morgenstern, B., ve Kammer, H.W., 1996, Solvation in Cellulose–LiCl–DMAC solutions, *Trends in Polymer Science*, vol.4, p.87-92.
- Nishino, T., Takano, K. ve Nakamae, K. J.,1995, Elastic Modulus of the Crystalline Regions of Cellulose Polymorphs, *Polym. Sci., Polym. Phys.*, vol.33, p.1647-1651.
- Northolt, M.G., Boerstoeel, H., Maatman, H., Huisman, R., Veurink, J. ve Elzerman, H., 2001, The structure and Properties of Cellulose Fibres Spun from an Anizotropic Phosphoric Acid Solution, *Polymer*, vol.42, p. 8249-8264, Arnhem, The Netherlands.
- Schult, T., Hjerde, T., Optun, O.G., Kleppe, P.J. ve Moe, S., 2002, Characterization of Cellulose by SEC-MALLS, *Journal of Cellulose*, 9, 149-158.
- Togawa, E. ve Kondo, T., 1999, Change of Morphological Properties in Drawing Water-Swollen Cellulose Films Prepared from Organic Solutions. A View of Molecular Orientation in the Drawing Process, *J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 37, 451–459.
- Ward, I.M.,1975, Structure and Properties of Oriented Polymers, *Applied Science*, vol.1, p.44, London, U.K.
- Ward, I.M., 1997, Mechanical Anisotropy of Highly Oriented Polymers, *Jounal of Computer-Aided Material Dessign*, vol.4, p.43-52, UK.
- Woodings, C.R., 1981, The devolopment of Advanced Cellulose Fibres, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol.17,p. 305-309.
- Woodings, C., 2001, Regenerated Cellulose Fibres, Woodhead Publishing, Ltd.: Cambridge, U.K.